



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 233 211**

⑫ Número de solicitud: 200302850

⑬ Int. Cl.

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **25.11.2003**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

Fecha de la concesión: **27.06.2006**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.2006**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.08.2006

⑲ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia**
CTT-Edificio I1 y I2
Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(CSIC)

⑳ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;**
Álvaro Rodríguez, Mercedes;
Das, Debasish y
García Gómez, Hermenegildo

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Catalizadores ácidos híbridos orgánicos-inorgánicos, procedimiento de preparación y su uso.**

㉓ Resumen:

Catalizadores ácidos híbridos orgánicos-inorgánicos, procedimiento de preparación y su uso.

La presente invención se refieren a un catalizador ácido caracterizado porque es un sólido híbrido orgánico-inorgánico que comprende al menos:

- una matriz inorgánica

- uno o más grupos perfluoroatquilsulfónicos unidos covalentemente a dicha matriz, a través de enlaces C-O-T, donde C representa carbono, O representa oxígeno y T representa átomos seleccionados entre átomos de silicio, átomos de un elemento metálico, átomos de distintos elementos metálicos, y mezclas de ellos, así como a su procedimiento de preparación y al uso de dichos catalizadores en transformaciones de compuestos orgánicos o en fabricación de electrodos.

ES 2 233 211 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Catalizadores ácidos híbridos orgánicos-inorgánicos, procedimiento de preparación y su uso.

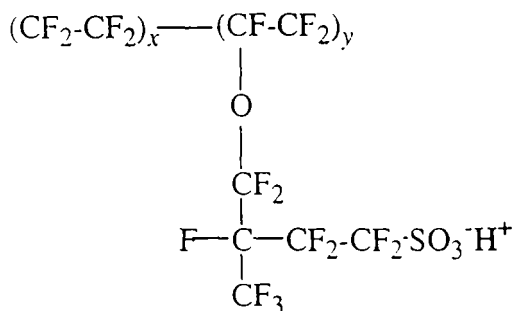
5 **Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a catalizadores sólidos ácidos híbridos conteniendo grupos perfluoroalquil-sulfónicos, su preparación y su uso como catalizadores heterogéneos reusables para reacciones en química orgánica así como componentes activos en celdas de combustible.

10 **Antecedentes**

Existen catalizadores ácidos orgánicos poliméricos que contienen un esqueleto carbonado completamente perfluorado, donde se encuentran covalentemente unidos a través de enlaces éter grupos perfluoroalquilsulfónicos. El polímero conocido con el nombre comercial registrado "Nafión" es un ejemplo de estos compuestos (esquema 1). (G. A. Olah, P. S. Iyer, and G. K. S. Prakash, Perfluorinated resinsulfonic acid (Nafion-H) catalysis in synthesis, Synthesis (1986) 513-31) El grupo alquilsulfónico es una funcionalidad que presenta una acidez Brönsted de fuerza ligeramente inferior a la del H₂SO₄ puro, y cuya acidez intrínseca puede modularse mediante efectos inductivos, aumentándola con la presencia de grupos electronegativos que incrementan la fuerza ácida del grupo sulfónico.

Esquema 1



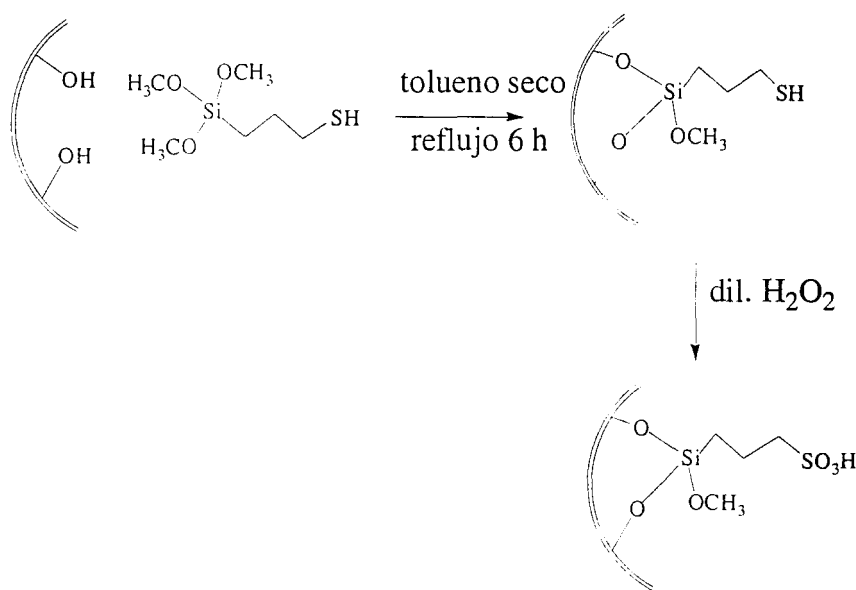
En el caso del Nafión se ha discutido sobre si los grupos sulfónicos presentes deben considerarse como grupos superácidos (fuerza ácida superior a la del H₂SO₄ puro) o si su acidez es igual o ligeramente inferior a la del H₂SO₄. Así, Olah y Prakash han descrito para muestras de Nafión una constante de acidez de Hammett de -13, que es ligeramente más negativa que la del H₂SO₄ (H₀ del orden de -12). (T. Yamato, C. Hideshima, G. K. S. Prakash, and G. A. Olah, Organic reactions catalyzed by solid superacids. 5. Perfluorinated sulfonic acid resin (Nafion-H) catalyzed intramolecular Friedel-Crafts acylation, Journal of Organic Chemistry 56 (1991) 3955-7). Se trataría por tanto, según estos valores de un sólido superácido. Por otra parte, además del aumento de acidez un efecto adicional asociado a la perfluoración del esqueleto carbonado, es la notable estabilidad térmica y química del catalizador ácido orgánico resultante.

Dada la fuerza ácida de estos materiales, son numerosas las reacciones de catálisis ácida que pueden ser promovidas por el Nafión, entre las que se encuentran las alquilaciones y acilaciones de Friedel-Crafts, esterificaciones, condensaciones aldólicas, deshidrataciones, adiciones electrofílicas etc. En la bibliografía existen revisiones exhaustivas describiendo las aplicaciones de estos materiales poliméricos conteniendo grupos sulfónicos, y más específicamente Nafión como catalizadores (T. Yamato, Recent developments of perfluorinated resin sulfonic acid (Nafion-H) catalysis in organic synthesis, Recent Research Developments in Pure & Applied Chemistry 2 (1998) 297-310). Sin embargo, existen problemas asociados al uso del Nafion, el más importante de los cuales es la baja área superficial de este material que determina en muchos casos una baja actividad del catalizador a pesar de la fuerza intrínseca de los centros sulfónicos. Con el fin de aumentar el área superficial se han preparado sólidos híbridos orgánicos-inorgánicos en los que subestructuras análogas al Nafion han sido depositadas sobre soportes inorgánicos de gran área superficial, no existiendo ningún enlace covalente entre las cadenas perfluoradas de Nafion y el soporte. Entre estos materiales, el más estudiado es Nafion sobre sílice. En una variante de estos materiales, cogeles formados por Nafion parcialmente despolimerizado se cogelifica con un gel de sílice, obteniéndose un material híbrido amorfo con áreas superficiales hasta 200m² g⁻¹. El derivado de Nafion despolimerizado depositado sobre sílice es análogo al indicado en el esquema 1 para el Nafion polimérico, pero "x" e "y" en la fórmula son pequeños comparados con el Nafion polimérico pudiendo estar comprendidos entre 10 y 20. Estos materiales, sin embargo, presentan el inconveniente de que los grupos ácidos del Nafion parcialmente despolimerizado presentan una acidez intrínseca por interacción con el soporte notablemente inferior a la que presenta el Nafion no soportado. En cualquiera de los materiales descritos hasta ahora no existe ningún enlace covalente entre el Nafion y el soporte por lo que el catalizador presenta problemas asociados a la poca dispersión y mezcla a nivel atómico entre ambos, así como a la separación y segregación de ambas fases con el uso, junto con la posibilidad de que el Nafion se disuelva en el medio reactivo durante el proceso catalítico. Ninguno de

estos problemas ocurrirían si cadenas perfluoroalquilsulfónicas pequeñas estuvieran covalentemente unidas al soporte como se describe en la presente invención.

En otra metodología para preparar materiales híbridos orgánicos-inorgánicos conteniendo grupos sulfónicos de elevada área superficial, moléculas que actúan como precursores de grupos alquilsulfónicos como, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrietoxisilano han sido ancladas en sílice o sílice meso estructurada del tipo MCM-41. Estos materiales híbridos de gran área superficial ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ x g}^{-1}$) muestran tras la oxidación del grupo -SH a sulfónicos, la actividad catalítica propia de los grupos sulfónicos (esquema 2). Hay que hacer notar, sin embargo, que esta actividad es inferior a la que exhiben los grupos perfluoroalquilsulfónicos debido a la ausencia de átomos de flúor en la cadena carbonada que mediante efecto inductivo aumenta la fuerza ácida de los grupos sulfónicos. (Mohino, F.; Diaz, I.; Perez-Pariente, J.; Sastre, E. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2002, 142B, 1275-1282; Van Rhijn, W. M.; De Vos, D. E.; Sels, B. F.; Bossaert, W. D.; Jacobs, P. A. *Chemical Communications* (Cambridge) 1998, 317-318).

Esquema 2



En la presente invención, se describe un material formado por una matriz inorgánica conteniendo silicio y/o uno o más tipos de átomos metálicos, como por ejemplo sílices amorfas, sílice-alúmina, sólidos micro y/o mesoporosos con estructura de tamiz molecular o no, conteniendo grupos perfluoroalquilsulfónicos covalentemente anclados a las paredes y que son los responsables de la acidez y propiedades catalíticas del material. El hecho estructural sustancial de la presente invención es la existencia de enlaces covalentes entre el soporte de gran área superficial ($>200 \text{ m}^2 \text{ x g}^{-1}$) y los grupos perfluoroalquilsulfónicos.

Los materiales de esta invención son diferentes del Nafion ya que éste no contiene un componente inorgánico que es el que organiza la superficie y el responsable del área del material y de su elevada actividad catalítica. En los materiales objeto de la presente invención los valores de "x" e "y" del esquema 1 son típicamente 0 o muy bajo pero en ningún caso puede considerarse el grupo perfluoroalquilsulfónico polimérico. Por otra parte, los materiales aquí descritos se diferencian de cualquier otro híbrido orgánico-inorgánico que haya sido descrito con grupos sulfónicos en la existencia de enlaces covalentes entre la matriz inorgánica y la parte orgánica del híbrido. Por otra parte, la presencia de los grupos perfluoroalquilsulfónicos es esencial y es responsable de una mayor acidez intrínseca de los sitios ácidos y de una mayor estabilidad de las cadenas con respecto a los grupos alquilsulfónicos no perfluorados.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un catalizador ácido caracterizado porque es un sólido híbrido orgánico-inorgánico que comprende al menos:

- una matriz inorgánica

- uno o más grupos perfluoroalquilsulfónicos unidos covalentemente a dicha matriz, a través de enlaces C-O-T, donde C representa carbono, O representa oxígeno y T representa átomos seleccionados entre átomos de silicio, átomos de un elemento metálico, átomos de distintos elementos metálicos, y mezclas de ellos.

Cuando T es un átomo metálico, dicho átomo metálico está preferentemente formando parte del óxido correspondiente. Cuando T es silicio, también está preferentemente en forma de sílice.

ES 2 233 211 B1

La matriz inorgánica puede estar formada por óxidos inorgánicos y puede estar seleccionada entre uno o más óxidos inorgánicos amorfos, uno o más óxidos inorgánicos ordenados y mezclas de ellos.

En una realización particular dicha matriz inorgánica es uno o más silicatos mesoporosos estructurados.

De manera preferente dicho silicato mesoporoso estructurado está seleccionado entre MCM-41, MCM-48, SBA-15 y mezclas de ellos.

En una segunda realización particular dicha matriz inorgánica es una o más zeolitas. Dicha zeolita puede ser una zeolita microporosa sintética o convenientemente modificada, tales como la zeolita Y, beta, mordenita, ZSM5, o mezclas de ellas.

Dicha zeolita puede ser una o más zeolitas deslaminadas. Entre las zeolitas deslaminadas se usan por ejemplo la zeolita ITQ-2, la zeolita ITQ-6 o mezcla de ambas.

Otros materiales que pueden ser constitutivos de la matriz inorgánica son un óxido seleccionado entre sílice, alúmina, sílice-alúmina, un óxido u óxidos metálicos, y mezclas de ellos. Cuando el óxido es sílice, ésta puede ser coloidal o no coloidal.

Entre los óxidos metálicos se pueden citar como ejemplos óxidos de alta área como CeO_2 , titania -TiO_2 - (fase anatasa, rutilo o mezcla de ambas en cualquier proporción), zirconia -ZrO_2 -, ZnO , NbO_2 , Al_2O_3 (en cualquiera de sus fases cristalográficas o mezclas de ellas en cualquier proporción), o mezclas de ellos.

La matriz inorgánica puede además ser uno o más tipos de arcillas. Por ejemplo puede estar constituida por una arcilla laminar, una arcilla fibrosa o mezcla de ambas.

En una realización adicional de la presente invención dicha arcilla está seleccionada entre la montmorillonita, la sepiolita, la sepiolita en la que se ha extraído todo o parte del Mg, y mezclas de ellas.

Un caso particular de catalizador ácido híbrido orgánico-inorgánico es el material formado por la reacción de sílices de alta superficie con la sultona.

Un segundo objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un catalizador sólido híbrido orgánico-inorgánico que comprende al menos una matriz inorgánica a la que están unidos covalentemente uno o más grupos perfluoroalquilsulfónicos a través de enlaces C-O-T, donde C representa carbono, O representa oxígeno y T representa átomos seleccionados entre átomos de silicio, átomos de un elemento metálico, átomos de distintos elementos metálicos, y mezclas de ellos, caracterizado porque comprende realizar una reacción en la que se pone en contacto dicha matriz inorgánica con un reactivo fluorado, el cual comprende al menos un grupo perfluoroalquilsulfónico y que puede contener una o más cadenas alquílicas no fluoradas alejadas del azufre.

Dicho reactivo fluorado comprende uno o más grupos funcionales -OSO_2 -.

Según el procedimiento de la presente invención la reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 60°C .

Según una realización particular la reacción se lleva a cabo con una relación matriz inorgánica:reactivo fluorado comprendida entre 100:1 y 2:1.

El reactivo fluorado es preferentemente trifluorometilperfluorosultona.

Según una primera realización del procedimiento de la presente invención la reacción de contacto entre la matriz inorgánica y el reactivo parcial o totalmente fluorado se puede realizar mediante co-gelificación de un precursor monomérico soluble de la matriz inorgánica con el reactivo fluorado en la que dicho precursor monomérico soluble de la matriz inorgánica sufre hidrólisis.

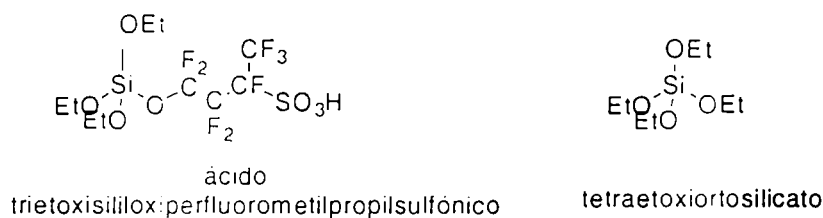
En esta primera realización particular el reactivo fluorado es preferentemente ácido 2-(trietoxi-sililoxi)perfluoro-1-metiletilsulfónico.

En esta primera realización particular el precursor monomérico soluble de la matriz inorgánica es preferentemente tetraetilortosilicato.

En un ejemplo preferido según esta primera realización, a partir de precursores monoméricos de una matriz inorgánica tal como un óxido, se procede a formar el gel del óxido en una disolución acuosa o en otro medio por hidrólisis a un pH determinado en presencia del ácido 2-(trietoxisililoxi)perfluoro-1-metiletilsulfónico que se condensa durante el proceso con el precursor del óxido.

Un ejemplo ilustrativo de esta primera realización del procedimiento se refiere a la formación de un óxido de sílice conteniendo grupos perfluoroalquilsulfónicos, mediante co-gelificación del precursor monomérico tetraetilortosilica-

to con un reactivo perfluorado que es ácido 2-(tri-etoxisililo)perfluoro-1-metiletilsulfónico en la que el tetraetilortosilicato sufre hidrólisis en medio acuoso, y añadiendo dodecilamina como agente hidrolizante. La proporción de tetraetilortosilicato con respecto al ácido 2-(tri-etoxisililo)perfluoro-1-metiletilsulfónico es de 4:1.



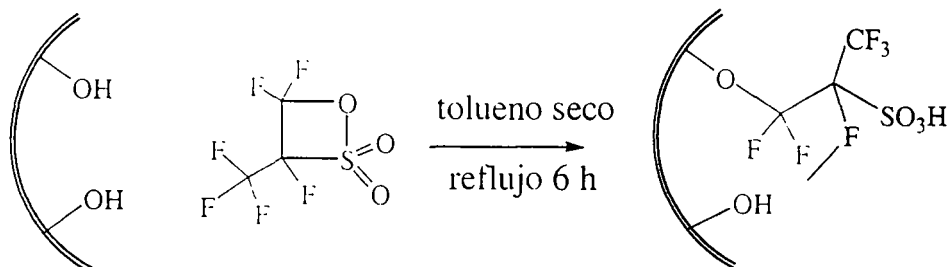
Según una segunda realización del procedimiento de la presente invención, la matriz inorgánica está deshidratada, y dicha matriz inorgánica deshidratada se pone en contacto por tratamiento térmico con el reactivo fluorado. Dicha matriz inorgánica es preferentemente un óxido inorgánico.

De manera preferente en esta segunda realización la matriz inorgánica deshidratada se pone en contacto por tratamiento térmico con el reactivo fluorado que comprende al menos un grupo perfluoroalquilsulfónico y que puede contener o no algún grupo alquílico no enlazado al átomo de azufre, durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 48 horas a una temperatura comprendida entre 20°C y 140°C.

De manera general en el procedimiento de la presente invención el reactivo fluorado es alfa-metil-beta-sultona perfluorada o parcialmente fluorada.

Un ejemplo preferido de esta segunda forma de realización se basa en la reacción de un óxido inorgánico convenientemente deshidratado por tratamiento térmico, con alfa-metil-beta-sultona perfluorada, obteniéndose una suspensión. La suspensión colocada en un reactor, a temperatura entre 20 y 140°C, se agita mecánicamente durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 48 horas, transcurrido el cual, la suspensión se enfría y el sólido conteniendo el grupo perfluoroalquilsulfónico anclado, se separa por decantación, filtración o centrifugación (esquema 3).

Esquema 3



En la preparación, la relación en peso sólido/sultona se puede variar entre 100/1 y 2/1. Tras la reacción, el sólido se lava exhaustivamente con H₂O destilada hasta que el agua de lavado tenga pH neutro y no se detecte la presencia de azufre en el lavado.

El contenido en grupos perfluoroalquilsulfónicos en el catalizador sólido puede determinarse por valoración ácido-base, por análisis químico de combustión C, S, por termogravimetría, por métodos espectroscópicos cuantitativos y por combinación de cualquiera de estos métodos.

En la valoración ácido-base una cantidad determinada del catalizador sólido se suspende en agua destilada a la que se añade unas gotas de fenolftaleína como indicador, procediéndose a su valoración mediante una disolución de NaOH de normalidad conocida. Durante la valoración se puede agitar magnéticamente.

Cuando se analiza el contenido de grupos perfluorosulfónicos por análisis de combustión C, S, éste requiere de cantidades superiores a las habituales del catalizador de combustión para asegurar el quemado completo de las cadenas perfluoroalquilsulfónicas.

El análisis por termogravimetría determina el contenido del grupo perfluoroalquilsulfónico por pérdida de peso del catalizador sólido cuando este se calienta a temperaturas de hasta 900°C en atmósfera de aire. En este caso se debe tener precaución para evitar dañar la termobalanza por evolución de gases SO_x y fluorados.

La técnica de espectroscopía IR permite también la caracterización de estos catalizadores sólidos. Así, los espectros de IR de estos materiales pueden registrarse en el modo de transmisión preparando obleas de estos sólidos que sean transparentes a la radiación infrarroja mediante compresión a presiones entre 1 y 10 Tm x cm² durante un tiempo

entre 1 y 5 minutos. Estas obleas autoconsistentes se colocan en una celda cerrada que permita su calentamiento a temperatura controlada y presiones reducidas (comprendidas entre 10^{-1} y 10^{-4} Pa). Este tratamiento permite la deshidratación del material sin deterioro de los enlaces covalentes entre los grupos perfluoroalquilsulfónicos y la matriz inorgánica.

En el caso de que la matriz inorgánica sea cristalina ya sea a larga distancia o a corta y larga distancia, la difracción de rayos X en polvo demuestra que la cristalinidad de la matriz inorgánica se mantiene durante el proceso de anclaje covalente de los grupos alquilfluorosulfónicos. Particularmente importante es el caso de una matriz inorgánica con porosidad más inestable como la MCM-41 y MCM-48 donde se ha observado también que la estructura porosa inicial de estas matrices permanece inalterada tras el tratamiento de anclaje de los grupos perfluoroalquilsulfónicos.

El área específica de estos catalizadores sólidos conteniendo grupos perfluoroalquilsulfónicos se puede determinar mediante isothermas de adsorción de gases (N_2 y Ar) aplicando algoritmos BET y BJS, resultando medidas de área similares al de los materiales iniciales. La evacuación y pretratamiento del material se debe llevar a cabo a temperaturas inferiores a 380°C al objeto de no alterar los grupos perfluoroalquilsulfónicos. La comparación de las medidas de área superficial y porosidad antes y después del anclaje de los grupos sulfónicos perfluorados, o la formación del cogel confirma que no se produce agregación o modificación sustancial de la superficie durante el tratamiento de anclaje covalente.

Actividad catalítica de los catalizadores ácidos sólidos de la presente invención

Es un tercer objeto de la presente invención el uso de los catalizadores ácidos descritos en procesos de transformación de compuestos orgánicos o inorgánicos.

Con carácter general, los catalizadores sólidos descritos en la presente memoria muestran una actividad catalítica elevada como ácidos de naturaleza Brønsted para reacciones de los tipos descritos en la literatura química, y en las referencias específicas relativas al Nafion, y a híbridos orgánicos-inorgánicos conteniendo grupos alquilsulfónicos. Entre las transformaciones de compuestos orgánicos cabe destacar: reacciones de esterificación, acilación, alquilación, glicosidación (referencias citadas en el capítulo de antecedentes: *Synthesis* (1986) 513-31; *Recent Research Developments in Pure & Applied Chemistry* 2 (1998) 297-310).

Un ejemplo de reacción de esterificación es una esterificación en condiciones estequiométricas entre un ácido graso y monoalcoholes, dioles o polioles.

Productos que se pueden obtener mediante dicha reacción de esterificación son un análogo del aceite de jojoba, una mezcla de ésteres de la glicerina, uno o más ésteres del ácido kójico, y uno o más ésteres del tipo sorbitán.

Otro proceso de transformación de compuestos orgánicos en el que pueden usarse estos catalizadores es una reacción seleccionada entre una reacción de transposición de Beckmann, una acilación de Friedel-Crafts y una alquilación de Friedel-Crafts.

Como ejemplo de alquilación de Friedel-Crafts se pueden citar alquilaciones del benceno y sus derivados con sustituyentes electrón dadores y utilizando como agentes alquilantes alquenos o alcoholes. Un ejemplo particular es la alquilación de benceno con 1-alquenos lineales de cadena larga, tal como el proceso de alquilación del benceno con 1-dodeceno.

Como ejemplo de acilación de Friedel-Crafts se pueden citar las acilaciones de Friedel-Crafts de compuestos aromáticos con ácidos o anhídridos carboxílicos como agentes acilantes. Un ejemplo concreto es un proceso de acetilación del anisol o 2-metoxi naftaleno, así como la acetilación del 4-metoxibenceno.

Como ejemplos particulares de la reacción de transposición de Beckmann se pueden citar la obtención de ϵ -caprolactama y dodecalactama mediante la transposición de la oxima de la ciclohexanona y la oxima de la cilododecanona respectivamente. La transformación de la ciclohexanona a oxima y de ciclododecanona a oxima puede llevarse a cabo en fase líquida y a temperaturas en torno a 170°C utilizando un material híbrido donde el grupo perfluoroalquilsulfónico se encuentra anclado covalentemente en la sílice mesoporosa MCM-41 ($\text{MCM-41-PFSO}_3\text{H}$) como catalizador a una relación oxima:catalizador entre un 2 y 10%. Como disolvente se puede utilizar un líquido como el benzonitrilo, dicianobenceno, adipodinitrilo o el succinodinitrilo a una relación sustrato disolvente de 1:10.

Como ejemplo de reacción de alquilación se puede citar un proceso seleccionado entre una alquilación de isoparafinas, una alquilación de olefinas y una mezcla de ambas. Un ejemplo particular es la alquilación del isobuteno por isobutano a temperaturas inferiores a 100°C . Se puede llevar a cabo la alquilación de isobuteno con isobutano a temperatura de 50°C al objeto de obtener isooctano que sirva para mejorar el índice de octano de las gasolinas.

Entre las reacciones de alquilación utilizando alcoholes como agentes alquilantes un ejemplo es la alquilación de alquenos ricos en electrones por adición de metanol y otros alcoholes. Así se pueden obtener mediante el uso de los catalizadores sólidos descritos en la presente memoria éteres metílicos del isobuteno y del amileno, los cuales son empleados para mejorar el índice de octano de las gasolinas. Estos éteres pueden ser obtenidos en fase líquida a temperatura ambiente o inferior a 50°C por reacción del alqueno correspondiente en exceso de metanol usando MCM-

41-PFSO₃H como catalizador, en una relación alqueno catalizador entre 2 y 10%. También la reacción puede ser catalizada a presión atmosférica y temperatura ambiente pasando una mezcla equimolar de alqueno y metanol sobre un lecho fijo de MCM-41-PFSO₃H.

Los procesos de transformación de compuestos orgánicos pueden llevarse a cabo en procesos por cargas (reactor discontinuo), así como en procesos en continuo empleando por ejemplo un reactor de lecho fijo. Las reacciones se llevan a cabo contactando los reactivos en fase gas y/o líquida con el catalizador sólido conteniendo los grupos perfluoroalquilsulfónicos anclados en la matriz inorgánica. La temperatura y el tiempo de reacción dependerán de la reacción particular a estudiar y que son generalmente conocidas a partir del conocimiento existente en la literatura química.

Oras aplicaciones de estos materiales son su uso en membranas permeables a iones como, por ejemplo, en celdas de combustibles, ya que combinan a la gran área superficial una porosidad elevada y una gran densidad de centros ácidos. En este caso forman parte de un electrodo poroso. El electrodo se puede construir por deposición o inmersión del sustrato en una suspensión conteniendo el material híbrido, mediante el pintado del electrodo sustrato, mediante la técnica de recubrimiento por giro o cualquier otro método que permita disponer una película del sólido sobre el soporte base.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra el difractograma de Rayos X en polvo de MCM-41 (muestra MCM-41-PFSO₃H, línea continua) y después (línea discontinua) de extraer el cetiltrimetilamonio que se usa como agente director de estructura, en la que se demuestra que la estructura mesoporosa del material se ha preservado durante el tratamiento de perfluoroalquilación.

La figura 2 muestra un análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido del material MCM-41, (muestra MCM-41-PFSO₃H) donde se muestra que la descomposición del grupo perfluoroalquilsulfónico se inicia a temperaturas superiores a 380°C marcando el límite de estabilidad térmica de material; y se observa la desorción de agua de adsorción y protonada en la muestra.

La figura 3 muestra un espectro de FT-IR representativo de MCM-41 (muestra autoconsistente de MCM-41-PFSO₃H), registrado a temperatura ambiente después de calentar la muestra a 200°C durante 1h; se han resaltado las vibraciones características de los grupos -SO₃H y -SO₃⁻.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un material conteniendo grupos perfluoroalquilsulfónicos anclados en SiO₂ amorfa mesoestructurada

Sílice del tipo Aerosil (10 g) suspende en 5 g. de perfluoro alfa-metil-beta-sultona y la mezcla se calienta a 60°C durante un día en autoclave a presión autógena. El autoclave permite la agitación mecánica de la suspensión que se regula 120 revoluciones por minuto. Transcurrido el tiempo, el sólido se recoge del autoclave por decantación y se lava abundantemente con agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado sea superior a 5 unidades.

Ejemplo 2

Preparación de un material formado por un perfluoroalquilsulfónico anclado en una sílice mesoporosa con orden a larga distancia (MCM-41)

10 g de MCM-41 se añaden a 5 g. de la sultona perfluorada y la suspensión se calienta a 60°C durante un día en autoclave en presión autógena. La suspensión se agita mecánicamente a 120 revoluciones por minuto. Tras el tratamiento, el autoclave se deja enfriar y el sólido resultante de la reacción se recoge por decantación y se lava abundantemente con agua destilada hasta que el pH del lavado es superior a 5 unidades.

En este caso del material MCM-41, difracción de rayos X en polvo demuestra que la estructura mesoporosa del material se ha preservado durante el tratamiento (fig. 1).

Análisis termogravimétrico del material MCM-41 muestra que la descomposición del grupo perfluoroalquilsulfónico se inicia a temperaturas superiores a 380°C marcando el límite de estabilidad térmica de material (figura 2). Un espectro de IR representativo se muestra en la figura 3 donde se han resaltado las vibraciones características de los grupos -SO₃H y -SO₃⁻. Estas vibraciones están de acuerdo con los valores descritos en la bibliografía para los mismos grupos en Nafion. Mediante el tratamiento térmico de los discos de IR a temperaturas de 300°C y presión de 10⁻² Pa, se ha podido comprobar que la intensidad de las bandas de IR permanece inalterada por lo que permite concluir que la estabilidad térmica de estos materiales es lo suficientemente alta para permitir su calentamiento a temperaturas de 300°C sin que se produzca ningún cambio apreciable en su estructura.

Ejemplo 3

Preparación de un material formado por un perfluoroalquilsulfónico anclado en una sílice mesoporosa sin orden a larga distancia (SAM)

Sílice mesoporosa sin orden a larga distancia (SAM) (10 g) se suspende en 5 g. de perfluoro alfa-metil-beta-sultona y la mezcla se calienta a 60°C durante un día en autoclave a presión autógena. El autoclave permite la agitación mecánica de la suspensión que se regula a 120 revoluciones por minuto. Transcurrido el tiempo, el sólido se recoge del autoclave por decantación y se lava abundantemente con agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado sea superior a 5 unidades.

Ejemplo 4

Preparación de un material formado por un perfluoroalquilsulfónico anclado en una zeolita deslaminada (ITQ-2)

Zeolita deslaminada ITQ-2 (10 g) se suspende en 5 g. de perfluoro alfa-metil-beta-sultona y la mezcla se calienta a 60°C durante un día en autoclave a presión autógena. El autoclave permite la agitación mecánica de la suspensión que se regula a 120 revoluciones por minuto. Transcurrido el tiempo, el sólido se recoge del autoclave por decantación y se lava abundantemente con agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado sea superior a 5 unidades.

Ejemplo 5

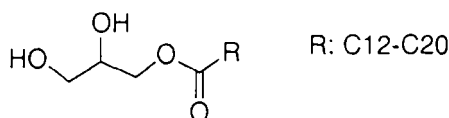
Esterificación de ácidos grasos

La esterificación de ácidos grasos análogos del aceite de jojoba empleado en cosmética se consiguen con selectividad mayor del 95% y conversiones de ácido mayor del 90% mediante el tratamiento de cantidades equivalentes de ácidos y alcoholes grasos disueltos en tolueno a 60°C en presencia de MCM-41-PFSO₃H, la relación catalizador sustrato puede variarse entre 2% y 10%. Alcanzada la conversión máxima, el catalizador se recupera por simple filtración y puede reutilizarse para la misma reacción en las mismas condiciones un mínimo de veces igual a 10. La analítica de la reacción se lleva a cabo siguiendo el método estándar que consiste en la extracción de una alícuota y adición de la misma sobre piridina seguida de sililación utilizando N,N-bis(trimetilsilil)acetamida como agente sililante. Esta muestra se inyecta en un cromatógrafo de gases utilizando el método *on-column*.

Ejemplo 6

Formación de monoésteres de la glicerina con ácidos grasos

Estos ésteres se forman por tratamiento de una mezcla del ácido graso y glicerina en una relación entre 1:1 y 1:5, en presencia del catalizador MCM-41-PFSO₃H en una relación catalizador:ácido graso entre 2 y 10%. La temperatura de reacción puede variar entre la ambiente y 100°C, consiguiéndose una velocidad adecuada cuando la reacción se realiza a 60°C. El método analítico que se emplea es análogo al descrito en el ejemplo 5. En este caso se obtienen mezclas de monoésteres y diésteres de glicerina en la que predomina en un porcentaje superior al 60% el monoéster donde un alcohol primario de la glicerina se encuentra esterificado.

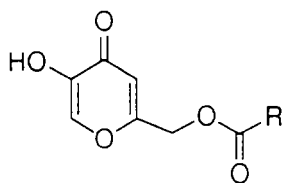


monoésteres de la glicerina

Ejemplo 7

Esterificación del ácido kójico

Los ésteres del ácido graso y del ácido kójico, particularmente el esterato y palmitato, se utilizan en cosmética como componente activo de formulaciones despigmentantes y antienvjecimiento. Estos ésteres se pueden conseguir por reacción del ácido kójico y el ácido graso en cantidades estequiométricas y empleando una relación catalizador MCM-41-PFSO₃H a sustrato entre 2 y 10%. La reacción puede llevarse a cabo a T entre ambiente y 100°C y en diferentes disolventes, consiguiéndose velocidades adecuadas cuando la reacción se lleva a cabo a 60°C en CH₃CN como disolvente, alcanzándose conversiones superiores al 80%. El catalizador se recupera por filtración y puede reutilizarse en ensayos sucesivos.



R: C12-C20

esteres del ácido kójico

Ejemplo 8

Reacción de esterificación para obtener ésteres del tipo sorbitán

Acetónidos del sorbitol se preparan por disolución de este sorbitol en acetona añadiendo unas gotas de HCl como catalizador. La disolución se agita a temperatura ambiente por un espacio superior a dos horas. A una mezcla cruda de estos acetónidos se le añade el ácido graso deseado, en una relación sorbitol:ácido graso estequiométrica, y se le añade como catalizador el MCM-41-PFSO₃H en una relación catalizador:sustrato entre 2 y 10% llevándose a cabo la reacción a una temperatura entre ambiente y 100°C, siendo una temperatura adecuada la de 60°C cuando la reacción se lleva a cabo en acetona.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador ácido **caracterizado** porque es un sólido híbrido orgánico-inorgánico que comprende al menos:

- una matriz inorgánica

- uno o más grupos perfluoroalquilsulfónicos unidos covalentemente a dicha matriz, a través de enlaces C-O-T, donde C representa carbono, O representa oxígeno y T representa átomos seleccionados entre átomos de silicio, átomos de un elemento metálico, átomos de distintos elementos metálicos, y mezclas de ellos.

2. Un catalizador ácido según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica está seleccionada entre uno o más óxidos inorgánicos amorfos, uno o más óxidos inorgánicos ordenados, y mezclas de ellos.

3. Un catalizador ácido según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica es uno o más silicatos mesoporosos estructurados.

4. Un catalizador ácido según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho silicato mesoporoso estructurado está seleccionado entre MCM-41, MCM-48, SBA-15, y mezclas de ellos.

5. Un catalizador ácido según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica es una o más zeolitas.

6. Un catalizador ácido según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica es una o más zeolitas deslaminadas.

7. Un catalizador ácido según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha zeolita deslaminada está seleccionada entre zeolita ITQ-2, zeolita ITQ-6 y una mezcla de ambas.

8. Un catalizador ácido según la reivindicación 5, **caracterizado** porque dicha zeolita está seleccionada entre zeolita Y, zeolita β , mordenita, ZSM5, y mezclas de ellas.

9. Un catalizador ácido según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicho óxido está seleccionado entre sílice, un óxido u óxidos metálicos, y mezclas de ellos.

10. Un catalizador ácido según la reivindicación 9, **caracterizado** porque dicho óxido metálico está seleccionado entre alúmina, titanía, zirconia, CeO_2 , ZnO , NbO_2 , y mezclas de ellos.

11. Un catalizador ácido según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicho óxido metálico está seleccionado entre titanía en fase anatasa, rutilo y una mezcla de ambas en cualquier proporción.

12. Un catalizador ácido según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicho óxido metálico está seleccionado entre alúmina en cualquiera de sus fases cristalográficas y mezclas de ellas en cualquier proporción.

13. Un catalizador ácido según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica está seleccionada entre una arcilla laminar, una arcilla fibrosa y mezcla de ambas.

14. Un catalizador ácido según la reivindicación 13, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica está seleccionada entre la montmorillonita, la sepiolita, la sepiolita en la que se ha extraído todo o parte del Mg, y mezclas de ellas.

15. Un procedimiento para la preparación de un catalizador que es un sólido híbrido orgánico-inorgánico que comprende una matriz inorgánica a la que están unidos covalentemente un o más grupos perfluoroalquilsulfónicos a través de enlaces C-O-T, en los que C representa carbono, O representa oxígeno y T representa átomos seleccionados entre átomos de silicio, átomos de un elemento metálico, átomos de distintos elementos metálicos, y mezclas de ellos, **caracterizado** porque comprende poner en contacto dicha matriz inorgánica con un reactivo fluorado, el cual comprende al menos un grupo perfluoroalquilsulfónico y que puede contener una o más cadenas alquílicas no fluoradas alejadas del azufre.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el reactivo fluorado es cíclico y comprende uno o más grupos funcionales $-\text{OSO}_2-$.

17. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 60°C .

18. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo con una relación matriz inorgánica:reactivo fluorado comprendida entre 100:1 y 2:1.

ES 2 233 211 B1

19. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el reactivo fluorado es trifluorometilperfluorosulfona.

20. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque se realiza mediante co-gelificación de un precursor monomérico soluble de la matriz inorgánica con el reactivo fluorado en la que dicho precursor monomérico soluble de la matriz inorgánica sufre hidrólisis.

21. Un procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque el reactivo fluorado es ácido 2-(trietoxisililoxi)perfluoro-1-metiletilsulfónico.

22. Un procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque el precursor monomérico soluble es tetraetilortosilicato.

23. Un procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque se realiza mediante co-gelificación de un precursor monomérico soluble de la matriz inorgánica que es tetraetilortosilicato con un reactivo perfluorado que es ácido 2-(trietoxisililoxi)perfluoro-1-metiletilsulfónico en la que dicho precursor monomérico soluble de la matriz inorgánica sufre hidrólisis, siendo la proporción de tetraetilortosilicato con respecto al ácido 2-(trietoxisililoxi)perfluoro-1-metiletilsulfónico es 4:1 y la hidrólisis se lleva a cabo añadiendo dodecilamina a un medio acuoso.

24. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la matriz inorgánica está deshidratada y se pone en contacto por tratamiento térmico con el reactivo fluorado.

25. Un procedimiento según la reivindicación 24, **caracterizado** porque la matriz inorgánica deshidratada se pone en contacto por tratamiento térmico con el reactivo fluorado durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 48 horas, a una temperatura comprendida entre 20°C y 140°C.

26. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el reactivo fluorado es perfluoro alfa-metil-beta-sulfona.

27. Uso de un catalizador ácido definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en procesos de transformación de compuestos orgánicos o inorgánicos.

28. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 27, **caracterizado** porque dicho proceso de transformación de compuestos orgánicos es una reacción seleccionada entre una esterificación, acilación, alquilación y una glicosidación.

29. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 28, **caracterizado** porque dicha reacción de esterificación se lleva a cabo en condiciones estequiométricas entre un ácido graso y monoalcoholes, dioles o polioles.

30. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 28, **caracterizado** porque mediante dicha reacción de esterificación se obtiene un producto seleccionado entre un análogo del aceite de jojoba, una mezcla de ésteres de la glicerina, uno o más ésteres del ácido kójico, y uno o más ésteres del tipo sorbitán.

31. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 28, **caracterizado** porque dicha alquilación es una alquilación de Friedel-Crafts.

32. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 31, **caracterizado** porque dicha reacción de alquilación es una alquilación del benceno o sus derivados, utilizando como agentes alquilantes alquenos o alcoholes.

33. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 31, **caracterizado** porque dicha reacción de alquilación es una alquilación de benceno con 1-alquenos lineales de cadena larga.

34. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 33, **caracterizado** porque dicho 1-alqueno lineal de cadena larga es 1-dodeceno.

35. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 28, **caracterizado** porque dicha alquilación es una alquilación seleccionada entre una alquilación de isoparafinas, una alquilación de olefinas y una mezcla de ambas.

36. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 35, **caracterizado** porque dicho proceso de alquilación es una alquilación del isobuteno por isobutano a temperaturas inferiores a 100°C.

37. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 35, **caracterizado** porque dicha alquilación es una alquilación de olefinas con alcoholes como agentes alquilantes.

38. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 37, **caracterizado** porque dicha alquilación es una alquilación de olefinas con alcoholes en la que se obtiene un producto seleccionado entre metil ter-butil éter y metil ter-amil éter.

ES 2 233 211 B1

39. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 28, **caracterizado** porque dicha reacción de acilación es una acilación de Friedel-Crafts.

5 40. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 28, **caracterizado** porque dicha acilación es una acetilación del anisol, del 2-metoxi naftaleno o del 4-metoxibenceno.

41. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 27, **caracterizado** porque dicha transformación de compuestos orgánicos es una transposición de Beckmann.

10 42. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 41, **caracterizado** porque dicha transposición de Beckmann da lugar a un producto seleccionado entre ϵ -caprolactama y dodecalactama.

15 43. Uso de un catalizador ácido según la reivindicación 27 como componente de un electrodo poroso para la construcción de una celda de combustible.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

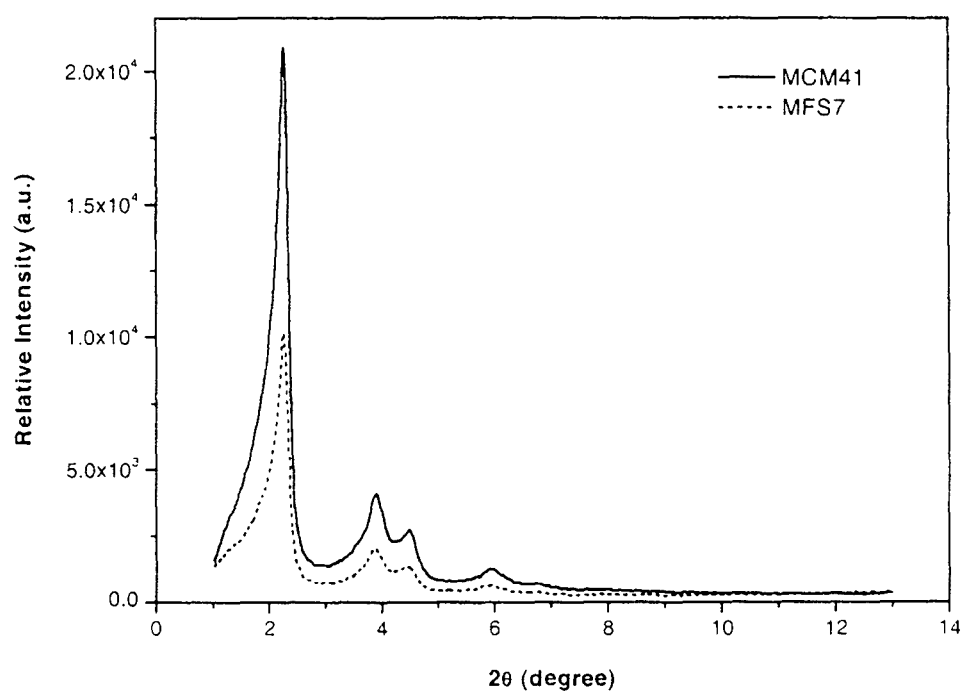


Figura 1

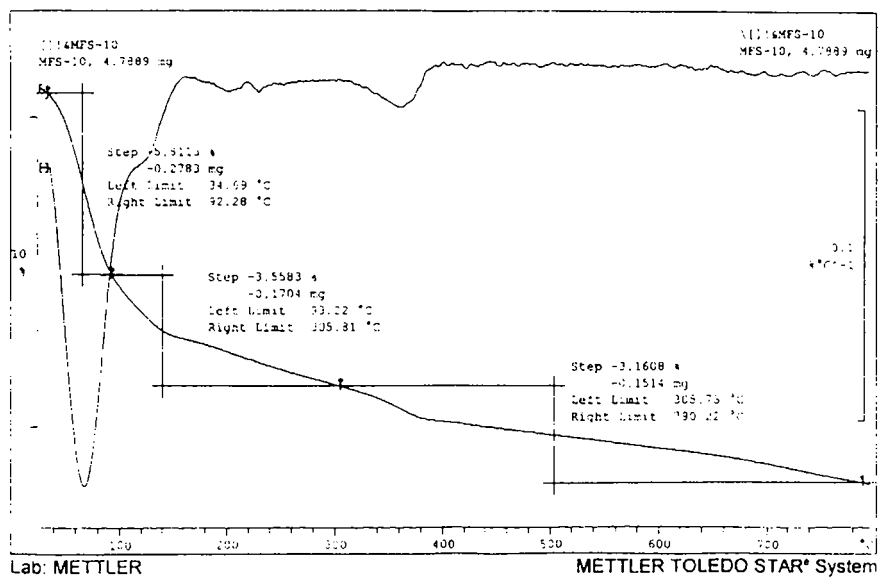


Figura 2

ES 2 233 211 B1

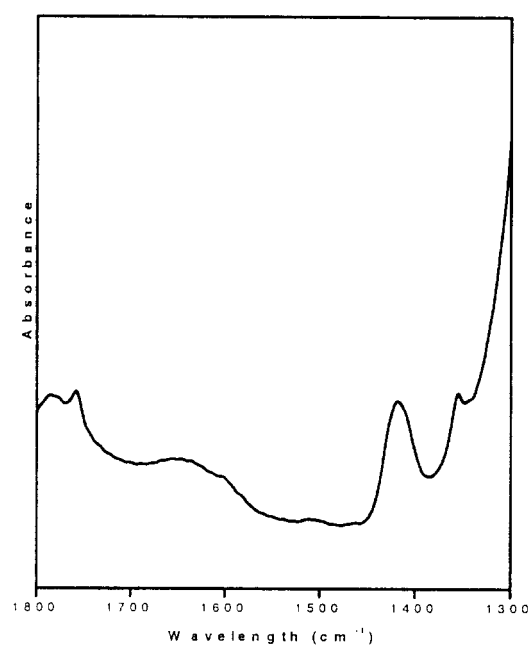


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 233 211

⑫ Nº de solicitud: 200302850

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 25.11.2003

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: B01J 29/00, 31/02

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 0034061 A1 (CONCORDIA UNIVERSITY) 02.11.1989, todo el documento.	
A	US 5922635 A (OLAH et al.) 13.07.1999, todo el documento.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

05.05.2005

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N° de publicación : ES 2 233 211 B1

⑫ Número de solicitud: 200302850

CORRECCIÓN DE ERRATAS DEL FOLLETO DE PATENTE

Pág./Inid	Errata	Corrección
1/51	B01J 21/00 B01J 31/02	B01J 29/00 B01J 31/02